

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

6934

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 67/03, 69/24, 69/52	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17027 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00057 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 1994 (19.01.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 01 686.3 22. Januar 1993 (22.01.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE UND PHARMAZEUTISCHE FABRIKEN FAHLBERG-LIST GMBH I.L. [DE/DE]; Alt Salbke 60-63, D-39122 Magdeburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSS, Manfred [DE/DE]; Liebknechtstrasse 18, D-39108 Magdeburg (DE). TSCHAMPEL, Gerda [DE/DE]; Breiter Weg 263a, D-39104 Magdeburg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: CHEMISCHE UND PHARMAZEUTISCHE FABRIKEN FAHLBERG-LIST GMBH I.L.; PF 23, D-39049 Magdeburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING LOWER ALCOHOL FATTY ACID ESTERS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREESTERN NIEDERER ALKOHOLE		
(57) Abstract		
<p>A process is disclosed for preparing fatty acid esters of lower monohydric n-alcohols by transesterifying fatty acid glycerides in the presence of basic catalysts. The process is characterized in that after transesterification the ester phase is washed with glycerine, raw glycerine from glycerine preparation or the glycerine phase from a previous transesterification step, is completely separated from the last glycerine phase and is treated with bleaching earth, silicic acid or other physico-chemically similar substances. Without aqueous washing processes and without using aqueous acids for neutralizing the catalyst in the ester phases, this process, unlike known processes, allows products to be obtained from non-refined native oils having a quality which otherwise is only attainable by using purified oils and aqueous process steps.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger n-Alkohole durch Umesterung von Fettsäureglyceriden in Gegenwart basischer Katalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Umesterung die Esterphase mit Glycerin, Rohglycerin aus der Glycerinaufarbeitung oder mit Glycerinphase einer vorangegangenen Umesterungsstufe gewaschen, von der letzten Glycerinphase vollständig abgetrennt und mit Bleicherde, Kieselsäure oder anderen physikochemisch ähnlichen Substanzen behandelt wird. Im Gegensatz zu bekannten Verfahren ist es dadurch möglich, aus nichtraffinierten nativen Ölen ohne Waschprozesse mit Wasser und ohne die Verwendung von wasserhaltigen Säuren für die Neutralisation des Katalysators in der Esterphase, zu Produktqualitäten zu gelangen, wie sie sonst nur aus gereinigten Ölen unter Verwendung wäßriger Verfahrensschritte möglich sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0391485	10-10-90	AU-A- 5292690	11-10-90
		CA-A- 2013865	05-10-90
		DE-D- 69005501	10-02-94
		JP-A- 3200743	02-09-91
		US-A- 5116546	26-05-92
DE-A-3107318	17-12-81	KEINE	
EP-A-0131991	23-01-85	DE-A- 3325066	24-01-85
		DE-A- 3400766	18-07-85
		DE-A- 3415529	31-10-85
		JP-A- 60048948	16-03-85

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

des Aktenzeichens
PCT/DE 94/00057

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP,A,0 131 991 (METALLGESELLSCHAFT AG) 23. Januar 1985 siehe Seite 2, Absatz 3 - Seite 3, Absatz 3 siehe Seite 10 - Seite 11; Ansprüche siehe Abbildungen 1-7 -----</p>	1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C07C67/03 C07C69/24 C07C69/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 391 485 (UNILEVER NV) 10. Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 6 - Spalte 7; Beispiele 1,2 siehe Spalte 7 - Spalte 8; Ansprüche ---	1
Y	DE,A,31 07 318 (LION CORP.) 17. Dezember 1981 siehe Seite 1 - Seite 2; Ansprüche siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 siehe Seite 11, Absatz 2 siehe Seite 14 - Seite 16; Beispiel 1 ---	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beeinträchtigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 1994

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 03. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

lich machen. Ein wesentlicher Teil der bekannten Verfahren ist die Reinigung der Fettsäureester zu normgerechten Qualitäten, wobei die Entfernung der Restglycerinmengen und des Katalysators in Verbindung mit dem für die vollständige Umesterung erforderlichen Alkoholüberschusses als Einheit zu betrachten ist.

Wesentliche Nachteile der bekannten Verfahren bestehen bei der Reinigung durch Destillation in hohen Energiekosten sowie kostspieligen technischen Ausrüstungen und bei der Verwendung von Wasser zum Entfernen von Restglycerin, Seifen, Katalysator, überschüssigem Alkohol und anderen wasserlöslichen Produkten im Anfall und der Aufbereitung belasteter Prozeßabwässer bzw. einer mit Wasser verdünnten Glycerinphase. Beim Einsatz von gereinigten nativen Ölen und Fetten in den Umesterungsprozeß fallen organisch belastetes Wasch- und Prozeßwasser bereits bei der Raffination an.

Es bestand daher die Aufgabe, nach einem Verfahren zu suchen, daß die genannten Nachteile vermieden und die Herstellung von Fettsäureestern in normgerechter Qualität aus Triglyceriden ohne die Verwendung von Wasch- und Prozeßwasser ermöglicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden können, wenn man die Fettsäureglyceride mit einem niederen einwertigen n-Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen im Molverhältnis 1 : 3 bis 1 : 6 insbesondere 1 : 3,5 bis 1 : 5 in Gegenwart eines Alkalikatalysators insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid gelöst in dem niederen Alkohol in einer Menge von 0,01 Mol bis 0,05 Mol insbesondere 0,02 Mol bis 0,035 Mol bezogen auf 100 g des eingesetzten Fettsäureglycerids zuzüglich der Alkali-

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer Alkohole

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger n-Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren unter speziellen Arbeitsbedingungen.

Für den Einsatz der so hergestellten Fettsäureester als Rohstoffe insbesondere der Methylester als Dieselmotorkraftstoff sind spezielle Qualitätsparameter einzuhalten, die geeignete Herstellungs- und Reinigungstechnologien erforderlich machen.

Die Herstellung solcher Fettsäureester ist seit langem bekannt und erfolgt in industriellem Maßstab durch basenkatalysierte Umesterung von Fettsäureglyceriden mit niederen einwertigen Alkoholen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (DE-OS 3 020 612; DE-OS 3 421 217; DE-OS 3 932 514; DE-OS 3 727 981; EP 0 391 485; WO 92/00 268). Zur Erzielung hoher Umsetzungsraten ist es erforderlich, die Reaktion in zwei oder mehreren Stufen auszuführen, das Verhältnis der Reaktionspartner zueinander jeweils optimal zu gestalten und das Reaktionsnebenprodukt Glycerin ständig aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Weiterhin ist bekannt, daß als Ausgangsprodukte für die Umesterungsreaktion gereinigte und ungereinigte Öle und Fette natürlicher Herkunft sowie native Altöle eingesetzt werden können, die sich in ihrem Gehalt an freien Fettsäuren unterscheiden und daher unterschiedliche Katalysatormengen erforder-

zusammen mit Waschwässern wegen der zeitaufwendigen Phasentrennung oder Emulsionsbildung problematisch ist, treten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein guter Wasch- und Reinigungseffekt der Esterphase aber keinerlei Phasentrennprobleme auf, und die Esterphase kann bereits nach kurzer Zeit abgetrennt werden, wodurch auch die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens erheblich verbessert wird. Außerdem fällt kein belastetes Abwasser oder eine mit Wasser verdünnte Glycerinphase an. Überraschenderweise wird durch die Glycerinwäsche weder das Reaktionsgleichgewicht der Umesterungsreaktion verzögert, noch die Konzentration von freiem oder gebundenem Glycerin im Endprodukt erhöht. Die vollständige Abtrennung der schwereren Glycerinphase kann gegebenenfalls durch die Verwendung eines Koaleszenzabscheiders oder Separators noch beschleunigt oder verbessert werden.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist die Verwendung wäßriger organischer oder anorganischer Säuren, saurer Salze oder von Ionenaustauschern zur Neutralisation der Alkalität der Esterphase. Dabei werden jedoch aus noch vorhandenen fettsauren Salzen die Säuren freigesetzt, was zu einer Erhöhung der Säurezahl des Endproduktes führt, da sich die freien Fettsäuren besser in der Esterphase als in einer wäßrigen Glycerinphase lösen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Restalkalität der Esterphase durch Behandeln mit Bleicherde, Kieselsäure oder anderen physiko-chemisch ähnlichen Substanzen entfernt. Dazu wird die Esterphase mit einer derartigen Substanz, in einer Menge von 1 % bis 5 % insbesondere 1,5 % bis 3 % bezogen auf eingesetztes Fettsäureglycerid bei Prozeßtemperatur behan-

menge, die der in den Fettsäureglyceriden enthaltenen sauren Komponenten äquivalent ist, bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 70 °C insbesondere bei 40 °C bis 60 °C, nach einem mindestens zweistufigen Umesterungsverfahren umgesetzt, nach erfolgter Umesterung die Fettsäureesterphase zur Entfernung verbliebener Verunreinigungen und einer besseren Phasentrennung mit Glycerin, Rohglycerin aus dem Aufarbeitungsprozeß des Glycerins oder Glycerinphase aus der vorangegangenen Umesterungsstufe wäscht und anschließend mit einer Bleicherde, Kieselsäure oder anderen physiko-chemisch ähnlichen Substanzen, in einer Menge von 1 % bis 5 % insbesondere 1,5 % bis 3 % bezogen auf eingesetztes Fettsäureglycerid behandelt. Die Menge des zum Waschen verwendeten Glycerins ist abhängig von der Menge der in der Esterphase verbliebenen Verunreinigungen insbesondere gelöstes Glycerin, Katalysatorrestes, Seifen, überschüssiger Alkohol und andere Stoffe, die das spezifische Gewicht der ausfallenden schwereren Glycerinphase verringern und von der Reinheit und Dichte des verwendeten Waschglycerins.

Es ist vorteilhaft, die Menge und Qualität des Waschglycerins so zu wählen, daß eine Dichte von 1,03 g/cm³ (20 °C) bei der abzutrennenden Glycerinphase nicht unterschritten wird. Der Waschprozeß kann unter Rühren mit den dafür üblichen technologischen Systemen nach erfolgter Umesterung und vor oder nach der Abtrennung der letzten Glycerinphase bei mehrstufigen Arbeitsweisen erfolgen, wobei es jedoch nicht erforderlich ist, die letzte Glycerinphase vor der Zugabe des Waschglycerins vorher abzutrennen.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, bei denen die Abtrennung der letzten Glycerinphase allein, oder

(20 °C)) versetzt und weitere 30 min gerührt. Nach zwei Stunden wird die Glycerinphase (20 ml; D. 1,127 g/cm³ (20 °C)) vollständig abgetrennt. Nach der Behandlung mit 6 g Bleicherde bei Prozeßtemperatur und gleichzeitiger Entfernung der leichtflüchtigen Komponenten erhält man nach dem Absaugen der belasteten Bleicherde 270 g hellgelben normgerechten Rapsmethylester. (Gehalt an Glyceriden <0,1 %; freies Glycerin <0,001 %; Säurezahl 0,23; pH-Wert 5,6. Der pH-Wert wurde in der wäßrigen Phase einer Ausschüttlung von Rapsmethylester mit dem gleichen Volumen destilliertem Wasser gemessen.)

Beispiel 2

Reaktionsführung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 6 g Kieselsäure zur Behandlung bei Prozeßtemperatur und gleichzeitiger Entfernung der leichtflüchtigen Komponenten. Man erhält 265 g normgerechten Rapsmethylester. (Gehalt an Glyceriden <0,1 %; freies Glycerin <0,01 %; Säurezahl 0,15; pH-Wert 5,8.)

Beispiel 3

Reaktionsführung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 20 ml Glycerinphase aus der ersten Veresterungsstufe (D. 1,075 g/cm³ (20 °C)) als Waschmedium. Man erhält 30 ml zweite Glycerinphase mit einer Dichte von 1,059 g/cm³ (20 °C) und 272 g normgerechten Rapsmethylester. (Gehalt an Glyceriden <0,1 %; freies Glycerin <0,001 %; Säurezahl 0,25; pH-Wert 5,4.)

delt. Dieser Prozeß ist nicht identisch mit der bekannten Bleicherdebehandlung bei der Raffination von Pflanzenölen. Die Behandlung kann separat oder in Verbindung mit der Entfernung der flüchtigen Komponenten aus der Esterphase erfolgen. Die Abtrennung der belasteten Bleicherde aus der Esterphase erfolgt über Filter oder Zentrifugen und ist unproblematisch. Die Verwendung von Bleicherde oder ähnlichen Adsorptionsmitteln hat weiterhin den Vorteil, daß auch andere in der Esterphase verbliebenen hydrophilen Verunreinigungen wie z. B. Glycerin, Glyceride oder öllösliche Pflanzeninhaltsstoffe mit entfernt werden. Beim Einsatz ungereinigter Fettsäureglyceride oder nativer Altöle als Rohstoffe für den Umesterungsprozeß ist dieser Verfahrensschritt von großem Vorteil und führt zu guten Qualitätsparametern des Endproduktes, wobei insbesondere bei nativen Altölen mit speziellen Verunreinigungen auch spezielle Sorptionsmittelsysteme zur Reinigung verwendet werden können.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

4,5 g Kaliumhydroxid werden in 47,5 g Methanol gelöst und 55 ml dieser Lösung zu 300 g ungereinigtem Rapsöl (Säurezahl 1,2) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wird auf 60 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach einer Stunde wird die schwere Glycerinphase abgetrennt (46 ml; D. 1,085 g/cm³ (20 °C)). Zu der Esterphase wird die restliche Menge (7 ml) der methanolischen Kaliumhydroxidlösung zugefügt. Die Mischung wird 30 min bei 40 °C gerührt, anschließend mit 10 ml Rohglycerin (D. 1,260 g/cm³

- 8 -

bei 70 °C. Man erhält 62 g Rapsöl-n-propylester (Gehalt an Glyceriden <0,1 %; freies Glycerin <0,001 %; Säurezahl 0,18; pH-Wert 5,9.)

Beispiel 7

Reaktionsführung analog Beispiel 5 unter Verwendung von 31 g n-Butanol und einer Reaktionszeit von 4 Stunden bei 70 °C. Man erhält 82 g Rapsöl-n-butylester (Gehalt an Glyceriden <0,15 %; freies Glycerin <0,001 %; Säurezahl 0,21; pH-Wert 6,1.)

Beispiel 4

Reaktionsführung analog Beispiel 3 unter Verwendung von Frittieraltöl (Säurezahl 1,8) als Ausgangsprodukt und einer Kaliumhydroxidmenge von 5,2 g.

Erste Glycerinphase: 49 ml, D. 1,057 g/cm³ (20 °C)

Zweite Glycerinphase: 30,5 ml, D. 1,030 g/cm³ (20 °C)

Altölmethylester: 262 g; Gehalt an Glyceriden <0,2 %; freies Glycerin <0,01 %; Säurezahl 0,4; pH-Wert 5,8.

Beispiel 5

0,72 g Natrium werden in 22 g Ethanol (96 %ig) gelöst und 85 % dieser Lösung zu 100 g Rapsölraffinate unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wird auf 45 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung bleibt über Nacht stehen und die schwere Phase wird durch Zentrifugieren abgetrennt. (Zur besseren Phasentrennung kann bereits das Reaktionsgemisch der ersten Umesterungsstufe mit Glycerin behandelt werden.) Zu der Esterphase wird die restliche Menge der Natriumalkoholatlösung zugefügt. Die Mischung wird 30 min bei 40 °C gerührt, anschließend mit 5 ml Glycerin versetzt, weitere 20 min gerührt und von der Glycerinphase vollständig abgetrennt. Nach der Behandlung mit 2 g Bleicherde analog Beispiel 1 erhält man 54,2 g Rapsölethylester (Gehalt an Glyceriden <0,1 %; freies Glycerin <0,001 %; Säurezahl 0,15; pH-Wert 5,7.)

Beispiel 6

Reaktionsführung analog Beispiel 5 unter Verwendung von 25 g n-Propanol und einer Reaktionszeit von 4 Stunden

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 94/00057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C67/03 C07C69/24 C07C69/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 391 485 (UNILEVER NV) 10 October 1990 cited in the application see column 6 - column 7; examples 1,2 see column 7 - column 8; claims ---	1
Y	DE,A,31 07 318 (LION CORP.) 17 December 1981 see page 1 - page 2; claims see page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 1 see page 11, paragraph 2 see page 14 - page 16; example 1 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 1994

Date of mailing of the international search report

29. 03. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger n-Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit den niederen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Umesterung die Esterphase mit Glycerin, Rohglycerin oder Glycerinphase einer vorangegangenen Umesterungsstufe gewaschen, von der letzten Glycerinphase vollständig abgetrennt und mit Bleicherde, Kieselsäure oder anderen physiko-chemisch ähnlichen Substanzen in einer Menge von 1 % bis 5 % bezogen auf eingesetztes Fettsäureglycerid behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Waschglycerins vor der Abtrennung der letzten Glycerinphase erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an verwendeter Bleicherde, Kieselsäure oder anderen physiko-chemisch ähnlichen Substanzen 1,5 % bis 3 % bezogen auf eingesetztes Fettsäureglycerid beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der abzutrennenden Glycerinphase $1,03 \text{ g/cm}^3$ (20 °C) nicht unterschreitet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0391485	10-10-90	AU-A- 5292690	11-10-90
		CA-A- 2013865	05-10-90
		DE-D- 69005501	10-02-94
		JP-A- 3200743	02-09-91
		US-A- 5116546	26-05-92

DE-A-3107318	17-12-81	NONE	

EP-A-0131991	23-01-85	DE-A- 3325066	24-01-85
		DE-A- 3400766	18-07-85
		DE-A- 3415529	31-10-85
		JP-A- 60048948	16-03-85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 94/00057

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 131 991 (METALLGESELLSCHAFT AG) 23 January 1985 see page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 3 see page 10 - page 11; claims see figures 1-7 -----	1